

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-170002

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 31/02	L H J			
33/04	L J E			
83/10	L R R			
C 0 9 K 19/56		9279-4H		
G 0 2 F 1/1337	5 3 0			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平7-259902	(71)出願人	000113137 ヘキストジャパン株式会社 東京都港区赤坂8丁目10番16号
(22)出願日	平成7年(1995)10月6日	(72)発明者	原田 隆正 埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストインダストリー株式会社先端材料技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平6-256859	(72)発明者	伊藤 晴彦 埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストインダストリー株式会社先端材料技術研究所内
(32)優先日	平6(1994)10月21日	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

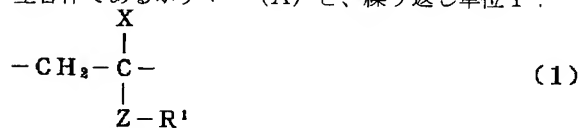
(54)【発明の名称】 液晶表示素子用配向膜材料

(57)【要約】 (修正有)

(B) との混合物を含む組成物。

【課題】 ガラス基板との接着性に優れ、表示特性の視角による依存性を少なく、コントラストを高くできる液晶配向膜材料を提供する。

【解決手段】 液晶表示素子の配向膜材料用の組成物であって、シロキサンを構成成分として含有するブロック共重合体であるポリマー (A) と、繰り返し単位1:



[XはH, F, CH₃, CF₃, CNまたはCH₂-C H₃をZは単結合、O, (C=O), (C=O)-O, O-(C=O)、またはO-(C=O)-(CH₂)。-(C=O)-O (nは0-20の整数である)を; R¹は水素、直鎖もしくは分岐アルキル基、直鎖もしくは分岐不飽和脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、飽和若しくは不飽和ヘテロ環またはそれらの誘導体を表す。]を有するホモポリマー又はコポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内面に透明電極および配向膜が順次形成された一対の基板に液晶層を挟持してなる液晶表示素子の配向膜の材料として用いられる組成物であって、シロキサンを構成成分として含有するブロック共重合体であるポリマー (A) と、下記の繰り返し単位 (1) :



〔式中、X は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ または $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ を表し；Z は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ 、または、 $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ (ここで n は、0-20 の整数である) を表し；R¹ は、水素、直鎖もしくは分岐アルキル基、直鎖もしくは分岐不飽和脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、飽和若しくは不飽和ヘテロ環またはそれらの誘導体を表す。〕を有するホモポリマー又はコポリマー (B) との混合物を含む組成物。

【請求項 2】 ポリマー (A) がさらに弗素原子を含有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の組成物から形成される配向膜。

【請求項 4】 内面に透明電極および配向膜が順次形成された一対の基板に液晶層を挟持してなる液晶表示素子であって、前記一対の基板のうち少なくとも一方の対向面上の配向膜の材料として請求項 1 または 2 に記載の組成物が使用されていることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示素子用配向膜材料、配向膜、およびその配向膜を備えた液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、本発明はある特定の高分子化合物の混合物を材料として用いる配向膜、およびそのような配向膜を備えた広視野角を有する液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子は、外の電界によってその光学的特性が変化する液晶材料を含む電気光学デバイスである。たとえば TN (ツイストネマチック) 型液晶表示素子においては、固体基板の表面において液晶分子が表面に対して一定の配向状態をとるように基板表面に液晶配向膜を設け、その表面をラビングなどの処理をすることが行われている。すなわち、液晶配向膜は、ガラス板等の固体基板上にポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性高分子の薄膜を、スピンコート、印刷法、ディッピング法等で作成し、乾燥又は硬化させた

後、布などで一方向にラビングすることで得られ、該液晶配向膜により液晶分子を一方向に配列させ、同時に基板表面に対して通常 2-4° 程度の液晶配向傾斜角 (プレチルト角) を生じさせている。その他に、酸化珪素等の無機物を基板上に斜め方向から蒸着する方法があるが、コストや処理時間等から工業的に効率的でないため一般的には用いられていない。しかし、前記いずれの配向膜材料を用いても、この方法の特性として、ある方向からの視角依存性が悪く、正面から数十度視角をずらせただけで、表示が黒白反転をしてしまうという問題がある。

【0003】 さらに、大型ディスプレイ用として、表示内容に優れた超捻れ複屈折効果 (T. J. Scheffer and J. Nehring Appl. Phys. Lett. 45(10), 1021 (1984)) 表示素子 (STN) が開発されている。超捻れ複屈折効果はネマチック液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものをを用いる。これは液晶表示素子内で液晶分子が TN 型の 90 度前後に比べて 180 度-270 度ツイストしておりこのツイスト角が大きいかほど視角依存性をよくする。しかし、この視野角特性はまだ十分ではない。

【0004】 また、視野角特性を向上するために、画素分割方式 (Y. Toko, Y. Iimura et al., SID 93 Digest 622)、ランダムドメイン (Y. Toko, T. Sugiyama et al. J. A. P. 74, 2071 (1993)) という方法が提案されているが、画素分割方式ではリソグラフィ技術などを使用するためプロセスが通常より増えてしまうという問題点があり、ランダムドメインを作るものはコントラストが全体的に落ちてしまう問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、上記の問題点を解決し、ガラス基板との接着性に優れ、且つ表示特性の視角による依存性を少なくし、かつコントラストを高くすることのできる液晶配向膜およびそのような配向膜を備えた液晶表示素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、内面に透明電極および配向膜が順次形成された一対の基板に液晶層を挟持してなる液晶表示素子の配向膜の材料として用いられる組成物を提供する。この組成物は、シロキサンを構成成分として含有するブロック共重合体であるポリマー (A) と、下記の繰り返し単位 (1) :

【化 2】



〔式中、X は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$

または $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ を表し；Zは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ 、または、 $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ （ここでnは、0-20の整数である）を表し； R^1 は、水素、直鎖もしくは分岐アルキル基、直鎖もしくは分岐不飽和脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、飽和若しくは不飽和ヘテロ環またはそれらの誘導体を表す。]を有するホモポリマー又はコポリマー（B）との混合物を含む。

【0007】本発明はまた、上記の配向膜材料から形成される配向膜を提供する。さらに本発明は、内面に透明電極および配向膜が順次形成された一对の基板に液晶層を挟持してなる液晶表示素子であって、前記一对の基板のうち少なくとも一方の対向面上の配向膜の材料として上記の配向膜材料が使用されていることを特徴とする液晶表示素子を提供する。

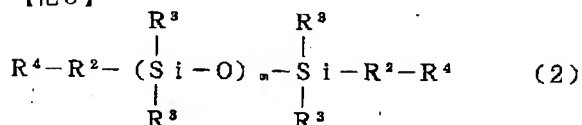
【0008】本発明において用いられるポリマー（A）は、シロキサンを構成成分として含有するブロック共重合体であることを特徴とする。他の構成成分としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ尿素、ポリイミドアミド等を用いることができる。

【0009】本発明のポリマー（A）は、さらに弗素原子を含有することが好ましい。

【0010】ポリマー（A）を構成するシロキサン成分としては、下記の一般式（2）で表される化合物等をモノマーの成分に用い、重合させることによって得ることができる。

【0011】

【化3】



（式中、mは1以上の整数であり； R^2 は、二価の炭化水素基であり； R^3 は、一価の直鎖または分岐鎖の炭素数1から5の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であり； R^4 は、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{Ar}(\text{COOH})_2$ 、 $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{O}$ または、 $-\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ である。ここでArは芳香族基である。

【0012】好ましくは、 R^2 は炭素数1-10の直鎖アルキレン基である。

【0013】 R^3 として用いられる脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基などが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ

る。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などが挙げられる。これらの芳香環は、ハロゲン、ニトロ基、アルキル基等で置換されていてもよい。 R^3 は、すべて異なっているもよい。好ましくは R^3 はメチル基である。

【0014】式（2）において、好ましくはmは5以上である。ただし、ポリシロキサンの重合度が高すぎると配向膜材料の強度が低下する傾向にあるため、mは100以下が好ましい。

【0015】ポリマー（A）のシロキサン成分以外の構成成分は、ジイソシアネート、ジオール、ジカルボン酸、ジアミン、テトラカルボン酸無水物等のモノマーを重合させることにより得ることができる。これらのモノマーは、好ましくは弗素原子を含有する。

【0016】ジイソシアネートとしては、例えばエチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラエチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0017】ジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1-ブタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1-イソブタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1-シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロ

パン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]サルフォン、1, 3-ビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-4-ピペリジル]プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエタン、メチルヒドロキノン、メチルレゾルシノール、3, 4'-ジヒドロキシベンズアニリド、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 4'-ジヒドロキシベンズアニリド、1, 1-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0018】ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、ジフェニル酢酸、ジフェニルエーテル-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-m, m'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-p, p'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルブタン-p, p'-ジカルボン酸、ナフタリン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタリン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタリン-2, 6-ジカルボン酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸等がある。また、ジカルボン酸二塩化物としては、上記カルボン酸の二塩化物が挙げられる。

【0019】ジアミンとしては例えば、1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキセン、イソホロレンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0, 2, 7]-ウンデシレンジメチルジアミンなどの脂肪族または脂肪族環状ジアミンが挙げられる。芳香族ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジ

フェニルスルホン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 5-ジアミノナフタリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、m-トルエンジアミン、p-トルエンジアミン、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 4-ジアミノナフタリン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニル、ベンチジン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-N-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-N-フェニルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 1-ジアミノジフェニルエタン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-(3, 4'-ジアミノジフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(3, 4'-ジアミノジフェニル)シクロペンタン、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノベンズアニリド、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ジクロロ-3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジクロロ-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジブromo-3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フ

エニル] プロパン、2, 2-ビス [3, 5-ジブromo-
 4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、
 2, 2-ビス [3, 5-ジメトキシ-4- (4-アミノ
 フェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-
 クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) -5-メチルフ
 エニル] プロパン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフ
 エノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-メチ
 ル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、
 1, 1-ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキ
 シ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-ブromo-4
 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1
 -ビス [3-エチル-4- (4-アミノフェノキシ) フ
 エニル] エタン、1, 1-ビス [3-プロピル-4-
 (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-
 ビス [3-イソプロピル-4- (4-アミノフェノキ
 シ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-ブチル-4
 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1
 -ビス [3-sec-ブチル-4- (4-アミノフェノ
 シ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-メトキシ
 -4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、
 1, 1-ビス [3-エトキシ-4- (4-アミノフェノ
 シ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3, 5-ジメ
 チル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタ
 ン、1, 1-ビス [3, 5-ジクロロ-4- (4-アミ
 ノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3,
 5-ジブromo-4- (4-アミノフェノキシ) フェニ
 ル] エタン、1, 1-ビス [3, 5-ジメトキシ-4-
 (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-
 ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) -5
 -メチルフエニル] エタン、ビス [4- (4-アミノフ
 エノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-メチル-4-
 (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3
 -クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メ
 タン、ビス [3-ブromo-4- (4-アミノフェノキ
 シ) フェニル] メタン、ビス [3-エチル-4- (4-
 アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-プロ
 ピル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタ
 ン、ビス [3-イソプロピル-4- (4-アミノフェノ
 シ) フェニル] メタン、ビス [3-ブチル-4- (4-
 アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-sec
 -ブチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニ
 ル] メタン、ビス [3-メトキシ-4- (4-アミノフ
 エノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-エトキシ-4
 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス
 [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フ
 エニル] メタン、ビス [3, 5-ジクロロ-4- (4-
 アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3, 5-
 ジブromo-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メ
 タン、ビス [3, 5-ジメトキシ-4- (4-アミノフ
 エノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-クロロメトキ

シ-4- (4-アミノフェノキシ) -5-メチルフエニ
 ル] メタン、3, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキ
 シ) フェニル] ペンタン、1, 1-ビス [4- (4-ア
 ミノフェノキシ) フェニル] プロパン、3, 3-ビス
 [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フ
 エニル] ペンタン、1, 1-ビス [3, 5-ジメチル-
 4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、
 3, 3-ビス [3, 5-ジブromo-4- (4-アミノフ
 エノキシ) フェニル] ペンタン、1, 1-ビス [3, 5
 -ジブromo-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル]
 プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキ
 シ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3-メチル-4
 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2
 -ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキ
 シ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3, 5-ジブロ
 モ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、
 1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニ
 ル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノ
 フェノキシ) フェニル] シクロペンタン、ビス [4-
 (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス
 [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、
 ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホ
 ン、4, 4-カルボニルビス (p-フェニレンオキシ)
 ジアニリン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ)
 ビフェニル等がある。

【0020】テトラカルボン酸二無水物としては、3,
 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水
 物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸
 二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカル
 ボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノン
 テトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベン
 ゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6
 -ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6,
 7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、チオフェン
 -2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 2
 -ビス (3, 4-ビスカルボキシフェニル) プロパン二
 無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルスルホン二無水
 物、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二
 無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテ
 ル二無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水
 物、ブタントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4
 -シクロブタントテトラカルボン酸二無水物、1, 2,
 3, 4-シクロペンタントテトラカルボン酸二無水物、
 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水
 物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-
 酢酸二無水物、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフ
 リル) -3-メチル-シクロヘキセンジカルボン酸二無
 水物、ビシクロ [2. 2. 2] -オクト-7-エン-テ
 トラカルボン酸二無水物などの脂肪族および脂環式テ
 トラカルボン酸二無水物：ピロメリット酸二無水物、3,

3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニルビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニルビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物等が用いられる。

【0021】また、弗素原子を含むモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

【0022】弗素原子を含むジアミン化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3, 3-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブタン、2, 2-ビス{3-(4-アミノフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{3-(3-アミノフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-

-ジ(ペンタフルオロエチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジ(ペンタフルオロプロピル)ビフェニル、4, 3'-ジアミノ-3, 4'-ジ(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジ(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-5, 5'-ジ(ペンタフルオロエチル)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ペンタフルオロエチル)ビフェニル、3, 3'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-3, 3'-ジトリフルオロメチルビフェニル、3, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)-4, 4'-ジトリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-3, 3'-ジペンタフルオロエチルビフェニル、4, 4'-(4-アミノフェノキシ)-3, 3'-ジトリフルオロメチルビフェニル、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ペンタフルオロエチル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェニル)-1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、2, 2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)-3-トリフルオロメチルフェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス{4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)-3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2'-ビス{4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

【0023】弗素原子を含むジオールとしては、例えば、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルジフルオロメタン、2, 2-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

【0024】弗素原子を含むジカルボン酸化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3, 3-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブタン、

2, 2-ビス (3-カルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3, 3-ビス {4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、2, 2-ビス {4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブタン、2, 2-ビス {3- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (3-カルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {3- (3-カルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジカルボキシ-3, 3'-ジ (トリフルオロメチル) ビフェニル、4, 4'-ジカルボキシ-3, 3'-ジ (ペンタフルオロエチル) ビフェニル、4, 4'-ジカルボキシ-3, 3'-ジ (ペンタフルオロプロピル) ビフェニル、4, 3'-ジカルボキシ-3, 4'-ジトリフルオロメチル) ビフェニル、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジ (トリフルオロメチル) ビフェニル、4, 4'-ジカルボキシ-3, 3'-ジ (トリフルオロメチル) -5, 5'-ジ (ペンタフルオロエチル) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-カルボキシ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-カルボキシ-3-ペンタフルオロエチル) ビフェニル、3, 3'-ビス (4-カルボキシ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -3, 3'-ジトリフルオロメチルメチルビフェニル、3, 3'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -4, 4'-ジトリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -3, 3'-ジペンタフルオロエチルビフェニル、4, 4'- (4-カルボキシフェノキシ) -3, 3'-ジトリフルオロメチルビフェニル、2, 2'-ビス (4-カルボキシ-3-トリフルオロメチルフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (4-カルボキシ-3-ペンタフルオロエチル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ビス (4-カルボキシ-3-トリフルオロメチルフェニル) -1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、3, 3'-ビス (4-カルボキシ-3-ペンタフルオロエチルフェニル) -1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、2, 2'-ビス {4- (カルボ

キシフェノキシ) -3-トリフルオロメチルフェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス {4- (4-カルボキシ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) } -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス (4-カルボキシ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) -3, 3'-ジ (トリフルオロメチル) ビフェニル、2, 2'-ビス {4- (4-カルボキシ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

【0025】弗素原子を含む無水カルボン酸としては、例えば、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブタン二無水物、2, 2-ビス {4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3-ビス {4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン二無水物、2, 2-ビス {4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン二無水物、2, 2-ビス {3- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3-ビス {3- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン二無水物、2, 2-ビス {3- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン二無水物、3, 3', 4, 4'-ジカルボキシ-5, 5'-ジ (トリフルオロメチル) ビフェニル、3, 3', 4, 4'-ジカルボキシ-5, 5'-ジ (ペンタフルオロエチル) ビフェニル、3, 3', 4, 4'-ジカルボキシ-5, 5'-ジ (ペンタフルオロプロピル) ビフェニル等が挙げられる。

【0026】本発明の配向膜材料においては、ポリマー (A) の合成時のシロキサン化合物の仕込み量及びシロキサン化合物の分子量を変化させることによって、プレチルト角を変化させることができる。シロキサン化合物の仕込み量、すなわち組成中のシロキサン構成単位の含有量は、0.1% - 80% であり、好ましくは、1% - 50% である。

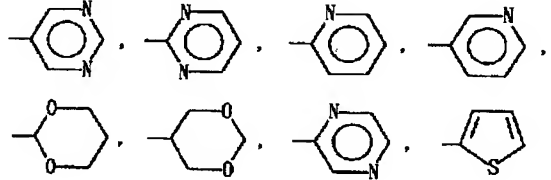
【0027】本発明の配向膜材料において、ポリマー (A) の固有粘度は、通常 0.05 dl/g - 10 dl/g (30℃下、0.5 g/dl ジメチルアセトアミド溶液) であり、好ましくは 0.05 dl/g - 5.0 dl/g である。

1/gである。

【0028】本発明の配向膜材料において、ポリマー(A)はガラス転移点を2つ以上有するものが好ましい。

【0029】ポリマー(B)は、分子量が好ましくは1000-500, 000、特に好ましくは10, 000-200, 000である。また、ガラス転移点は、好ましくは300℃以下である。

【0030】ポリマー(B)の繰り返し単位(1)において、Xは、-H、-F、-CH₃、-CF₃、-CNまたは-CH₂-CH₃を表し、Zは、単結合、-O-、-(C=O)-、-(C=O)-O-、-O-(C=O)-、または、-O-(C=O)-(CH₂)_n-(C=O)-O- (ここでnは、0-20の整数である)を表し、R¹は、水 *



が挙げられる。

【0032】本発明のポリマー(B)として用いられるものは、例えば、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸エチル)、ポリ(メタクリル酸ブチル)、ポリ(メタクリル酸イソブチル)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル)、ポリ(メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸エチル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸ブチル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸イソブチル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸ブチル)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸イソブチル)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-4-メチ

*素、直鎖もしくは分岐アルキル基、直鎖もしくは分岐不飽和脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、飽和若しくは不飽和ヘテロ環またはそれらの誘導体を表す。

【0031】R¹は、好ましくは、炭素数1-20、特に好ましくは炭素数1-10の、直鎖もしくは分岐アルキル基、直鎖もしくは分岐不飽和脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基などが挙げられる。飽和若しくは不飽和ヘテロ環としては、例えば、N、OまたはSを含む、5または6員環が挙げられ、具体的には、以下の基：

【化4】

ルスチレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-メタクリル酸イソブチル)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸イソブチル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル-co-アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸t-ブチル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸

2-エチルヘキシル-co-アルリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルヘキシル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルヘキシル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルヘキシル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸2-エチルヘキシル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸2-エチルヘキシル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸2-エチルブチル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸シクロヘキシル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸シクロヘキシル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸シクロヘキシル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸シクロヘキシル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸シクロヘキシル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸ベンジル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸ベンジル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸ベンジル-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸ベンジル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸オクタデシル-co-スチレン)、ポリ(メタクリル酸オクタデシル-co-4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸オクタデシル-co-tert-ブチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸エチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸ブチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸イソブチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸2-エチルブチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸スチレン)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸4-メチルスチレン)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル-co-メタクリル酸4-tert-メチルスチレン)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸メチル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸エチル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸ブチル)、ポリ(ビニルシンナメート-

co-メタクリル酸イソブチル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸t-ブチル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸2-エチルブチル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-メタクリル酸ベンジル)、ポリ(ビニルシンナメート-co-スチレン)、ポリ(ビニルシンナメート-co-4-メチルスチレン)、ポリ(ビニルシンナメート-co-4-tert-ブチルスチレン)、ポリ(パーフルオロヘキシルエチレン-co-スチレン)、ポリ(パーフルオロヘキシルエチレン-co-4-メチルスチレン)、ポリ(パーフルオロヘキシルエチレン-co-4-tert-メチルスチレン)等が挙げられる。

【0033】本発明においては、ポリマー(A)およびポリマー(B)は、それぞれ種類を混合して用いてもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】また、本発明の配向膜材料において、ポリマー(A)対ポリマー(B)の混合比は、1対20から100対1、好ましくは1対1から50対1である。

【0035】本発明においては、前記ポリマー(A)およびポリマー(B)を混合した混合溶液を塗膜して得られる薄膜は相分離構造を形成し、相分離したポリマー(B)の部分はミクロなドメインを生じる。これらのドメインによって、液晶配向状態の異なるドメインが形成される。例えば、ツイスト方向が右回り、左回りのもの、あるいは電圧印加時の液晶分子の立ち上がり方向が異なる配向状態のすべてまたはいくつかがドメインとして形成される。これらの異なる配向状態は、各々視角方向が異なるため、従って視角が改善されると考えられる。このとき生じる液晶配向状態の異なるミクロなドメインの大きさは、500μm以下であり、好ましくは100μm以下である。

【0036】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。実施例を説明するに当たって、まず本発明の配向膜材料の合成例を示す。

【0037】(合成例1) シロキサン化合物として、α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越化学(株)、Mn=1652, 以下、PDMS-ジアミン1と呼ぶ)を用いた。まず、PDMS-ジアミン1を、クロロトリメチルシランとトリエチルアミンの存在下で、トルエン中で加熱還流下反応させることにより、末端をトリシリル化した(以下、シリル化PDMS-1と呼ぶ)。同様に、4, 4'-ジアミノフェニルエーテルのアミノ基をシリル化した。シリル化PDMS-1 1.80gとシリル化した4, 4'-ジアミノフェニルエーテル10.32gを、フラスコ中ジエチレングリコールジメチルエーテル150mlに窒素

雰囲気下で撹拌し溶解させた。次に、無水ピロメリット酸6.76gを加え、30℃で3.5時間重合させた。反応溶液を過剰のメタノール中に注ぎ反応生成物を沈澱させた後、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥し、ポリシロキサン-ポリアミド酸トリメチルエステル系ブロック共重合体（以下、重合体1と呼ぶ）を得た。

【0038】得られた重合体1を、ジメチルアセトアミドに溶解して0.5g/dlの溶液をつくり、固有粘度を測定したところ、0.58dl/gであった。

【0039】（合成例2）シロキサン化合物として、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（信越化学（株）, Mn=824, 以下、PDMS-ジアミン2と呼ぶ）を用いた。合成例1と同様にし、シリル化したPDMS-ジアミン2を得た。また、ポリイミド成分として、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンおよび2, 2-ビス（3, 4-カルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを用いた。シリル化PDMS-ジアミン2 4.92gとシリル化した2, 2-ビス（4-アミノフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン13.68gおよび2, 2-ビス（3, 4-カルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン13.23gを反応させ、ポリシロキサン-ポリイミド系ブロック共重合体（以下、重合体2と呼ぶ）を得た。

【0040】得られた重合体2を、合成例1と同様にし、固有粘度を測定したところ、0.65dl/gであった。

【0041】（合成例3）シロキサン化合物として、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（信越化学（株）, Mn=2900, 以下、PDMS-ジアミン3と呼ぶ）を用いた。イソフタル酸7.91gとリチウムクロライド0.254gと1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン（DMI）40mlをフラスコ中に取り、窒素雰囲気下200℃に撹拌、加熱した。これに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.51gのDMI 40ml溶液を撹拌しながら滴下し、十数分後、速やかに反応溶液を室温に戻した。さらに、PDMS-ジアミン3 6.48gの1, 2-ビス（2-メトキシエトキシ）エタン40ml溶液を滴下し、室温下、3時間、撹拌反応させた。反応溶液を過剰のメタノールに注ぎ反応生成物を沈澱させ、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリ尿素系ブロック共重合体（以下、重合体3と呼ぶ）を得た。

【0042】得られた重合体3を、合成例1と同様にし、固有粘度を測定したところ、0.52dl/gであった。

【0043】（合成例4）シロキサン化合物として、 α , ω -ビス（3-ヒドロキシプロピル）ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン（株）, Mn=1700, 以下、ジヒドロキシ-PDMS1と呼ぶ）を用いた。ジヒドロキシ-PDMS1 2.07gと2, 4-トリレンジイソシアネート8.70gとTHF/DMAc（3:1）混合溶媒100mlをフラスコに取り、1wt%のオクチル酸スズとトリエチルアミンを加え、50℃で1時間反応させた。この反応液に2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン11.14gを加え、さらに7時間反応させた。反応溶液を減圧蒸留し濃縮した後、過剰のメタノールに注ぎ反応生成物を沈澱させ、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリウレタン系ブロック共重合体（以下、重合体4と呼ぶ）を得た。

【0044】得られた重合体4を、合成例1と同様にし、固有粘度を測定したところ、0.67dl/gであった。

【0045】（合成例5）ジヒドロキシ-PDMS42.0gとヒドロキノン5.33g及びTCEとピリジンの混合溶媒350mlをフラスコに取り、撹拌し溶解させた。これに、2, 2-ビス（p-クロロフォルミルオキシフェニル）プロパン17.66gのTCE150ml溶液を滴下し、触媒としてトリエチルアミンを加え窒素雰囲気下、室温で8時間反応させた。反応溶液にアセトンを加え反応生成物を沈澱させた後、アセトン及び純水で洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリカーボネート系ブロック共重合体（以下、重合体5と呼ぶ）を得た。

【0046】得られた重合体5を、合成例1と同様にし、固有粘度を測定したところ、0.60dl/gであった。

【0047】（合成例6）ポリ（メタクリル酸シクロヘキシル-co-メタクリル酸メチル）の合成
18.428グラム（0.1モル）のアクリル酸シクロヘキシルと20.024グラム（0.2モル）のメタクリル酸メチルと164ミリグラムのAIBNとを100ミリリットルのテトラヒドロフランに20℃において溶解せしめた。この溶液を窒素で1時間バージした。次いで、溶液を加熱して65℃で7時間還流した。還流中は、溶液を窒素でバージして酸素が混入しないようにした。溶液を20℃まで冷却し、引き続き溶液を800ミリリットルのメタノール中に注ぐと、ポリ（メタクリル酸シクロヘキシル-co-メタクリル酸メチル）が沈澱した。このポリ（メタクリル酸シクロヘキシル-co-メタクリル酸メチル）の純度をさらに高めるために、このポリ（メタクリル酸シクロヘキシル-co-メタクリル酸メチル）を100ミリリットルのテトラヒドロフランに溶解せしめ、引き続き800ミリリットルのメタノールで沈澱せしめた。最後に、得られたポリメタクリル酸シク

ロヘキシルーco-メタクリル酸メチル)を捕集し、真空中60℃にて乾燥した。ポリ(メタクリル酸シクロヘキシルーco-メタクリル酸メチル)中の二種のコモノマーの割合(モル比)は、メタクリル酸シクロヘキシルが0.60であり、メタクリル酸メチルが0.40であった。

【0048】得られたコポリマーの分子量を測定したところ、60,000であり、ガラス転移点は118℃であった。

【0049】(実施例1)合成例1で得られた重合体1と、合成例6と同様にして得られたポリ(メタクリル酸メチルーco-ビニルシナメート)〔メタクリル酸メチル:ビニルシナメート=0.6:0.4、分子量45,000、ガラス転移点139℃〕を5対1(重量比)の比率で混合し、N-メチルピロリドン(NMP)に2重量%で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は10cp(25℃)であった。この溶液を、透明電極付きガラス基板にスピンコータを用いて1500r.p.m./20秒で塗布し、180℃で1時間加熱し混合物の塗膜を得た。得られた塗膜の膜厚は約50nmであった。得られた塗膜のガラス基板との接着性を、クロスカット法、すなわちクロスカットした塗膜100カット中の剥離数を測定したところ剥離数は0であった。また、この塗布膜をナイロン布で一方向にラビングした。これに、5.5μmのスペーサーを散布し、熱硬化型のシール剤を印刷した後、ラビング方向が直交するようにセルを作成した。シール硬化条件は、150℃/2時間であった。このセルに、ネマチック液晶(メルク社製、ZLI4792)を真空注入法を用いて注入した後、110℃/30分間等方性処理を行い液晶セルを作成した。マイクロドメインの大きさを観察したところ約50μmであった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0050】(実施例2)合成例2で得られた重合体2と合成例6と同様にして得られたポリ(メタクリル酸メチルーco-メタクリル酸ベンジル)〔メタクリル酸メチル:メタクリル酸ベンジル=0.45:0.55、分子量51,000、ガラス転移点92℃〕を5対1(重量比)の比率で混合し、NMPに2重量%で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は13cp(25℃)であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって、剥離数を測定したところ剥離数は0であった。マイクロドメインの大きさを観察したところ約75μmであった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの

全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0051】(実施例3)合成例3で得られた重合体3と合成例6で得られたポリ(メタクリル酸メチルーco-メタクリル酸シクロヘキシル)を7対1(重量比)の比率で混合し、NMPに2重量%で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は9cp(25℃)であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって、すなわちクロスカットした塗膜100カット中の剥離数を測定したところ剥離数は0であった。マイクロドメインの大きさを観察したところ約40μmであった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0052】(実施例4)合成例4で得られた重合体4と合成例6と同様にして得られたポリ(メタクリル酸メチルーco-メタクリル酸イソブチル)〔メタクリル酸メチル:メタクリル酸イソブチル=0.50:0.50、分子量70,000、ガラス転移点83℃〕を3対1(重量比)の比率で混合し、NMPに2重量%で溶解し、溶液を得た。この溶液の粘度は13cp(25℃)であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって剥離数を測定したところ剥離数は0であった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0053】(実施例5)合成例5で得られた重合体5と合成例6と同様にして得られたポリ(メタクリル酸ベンジル-co-スチレン)〔メタクリル酸ベンジル:スチレン=0.40:0.60、分子量45,000、ガラス転移点132℃〕を10対1(重量比)の比率で混合し、NMPに2重量%で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は12cp(25℃)であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって剥離数を測定したところ剥離数は0であった。マイクロドメインの大きさを観察したところ約50μmであった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の

配向状態が4状態あることが確認された。

【0054】（実施例6）合成例2で得られた重合体2とポリ（メタクリル酸シクロヘキシル）（アルドリッチ社製、19194-9）を10対1（重量比）の比率で混合し、NMPに2重量％で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は11cP（25℃）であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって剥離数を測定したところ、剥離数は0であった。ミクロなドメインの大きさを観察したところ約50μmであった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0055】（実施例7）合成例1で得られた重合体1とポリ（4-ビニルビフェニル）を10対1（重量比）の比率で混合し、NMPに2重量％で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は9cP（25℃）であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって剥離数を測定したところ、剥離数は0であった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0056】（実施例8）合成例1で得られた重合体1とポリ（ビニルフォルマル）を10対1（重量比）の比率で混合し、NMPに2重量％で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は9cP（25℃）であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって剥離数を測定したところ、剥離数は0であった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の*

* 配向状態が4状態あることが確認された。

【0057】（実施例9）合成例1で得られた重合体1とポリ（アセナフチレン）を10対1（重量比）の比率で混合し、NMPに2重量％で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は9cP（25℃）であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって剥離数を測定したところ、剥離数は0であった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0058】（実施例10）合成例1で得られた重合体1とポリ（フェニルメタクリレート）を10対1（重量比）の比率で混合し、NMPに2重量％で溶解し溶液を得た。この溶液の粘度は9cP（25℃）であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって剥離数を測定したところ、剥離数は0であった。この液晶セルの視野角について、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、視野角が広がったことが明らかになった。また、このとき液晶の配向状態が4状態あることが確認された。

【0059】（比較例1）2, 2-ビス（4-アミノフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンと2, 2-ビス（3, 4-カルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの共重合体を合成し、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。クロスカット法によって、すなわちクロスカットした塗膜100カット中の剥離数を測定したところ剥離数は14であった。この液晶セルの視野角を測定したところ、正面から対する角度を90°、セルに平行なる角度を0°としたときの45°のときの全方位の25V電圧印加時のコントラストを測定した。その結果、特定方向に対して白黒の反転が観測された。

フロントページの続き

(72)発明者 生方 雅美

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストインダストリー株式会社先端材料技術研究所内

(72)発明者 野沢 文恵

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストインダストリー株式会社先端材料技術研究所内